# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-338820 (P2002-338820A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	ァーマコート*(参考)
C08L 101/00		C 0 8 L 101/00	$4\ J\ 0\ 0\ 2$
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
5/521		5/521	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	

		<b>家情查審</b>	未請求 請求項の数6 〇L (全 10 頁)		
(21)出廢番号	特願2001-147896(P2001-147896)	(71)出顧人	000000387		
			旭電化工業株式会社		
(22)出顧日	平成13年5月17日(2001.5.17)		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号		
		(72)発明者	畑中 知幸		
			埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化		
			工業株式会社内		
		(72)発明者	飛田 悦男		
			埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2 番13号 旭電化		
			工業株式会社内		
		(74)代理人	100090491		
			弁理士 三浦 良和		
			最終頁に続		

### (54) 【発明の名称】 結晶性高分子組成物

### (57)【要約】

【課題】 少量の添加量で充分な添加効果を発現する結晶化剤を含有してなる機械的強度に優れた高分子組成物を提供すること

【解決手段】 結晶性高分子、下記一般式(I)で表さ

$$H^{12}$$
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_5$ 
 $CH_5$ 

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を表し、 $M^1$ は、アルカリ金属原子を表し、

れる化合物と下記一般式(II)で表される化合物からなるリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶性高分子組成物であり、更に脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有することが好ましい。

### 【化1】

nは、1又は2を表す。)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性高分子、下記一般式(I)で表される化合物と下記一般式(II)で表される化合物からな

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を表し、 $M^1$ は、アルカリ金属原子を表し、nは、1又は2を表す。)

【請求項2】 請求項1に記載の結晶性高分子組成物が 更に下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも 一種類からなる脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有し てなる結晶性高分子組成物。

$$R^3 - C (= O) O - M^2$$
 (III)

 $(R^3$ は炭素数 $1\sim30$ のアルキル基、アルケニル基を表し、 $M^2$ は、 $M^1$ と同一でも異なっていてもよいアルカリ金属原子を表す。)

【請求項3】 リン酸エステル金属塩成分(A)が質量比で、一般式(I)で表される化合物100に対し、一般式(II)で表される化合物1~5000からなる請求項1又は2に記載の結晶性高分子組成物。

【請求項4】 リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪 族有機酸金属塩成分(B)が質量比で、リン酸エステル 金属塩成分(A)100に対し、脂肪族有機酸金属塩成 分(B)1~100で配合されてなる請求項2又は3に 記載の結晶性高分子組成物。

【請求項5】 結晶性高分子100質量部に対するリン酸エステル金属塩成分(A)単独又は該リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)との和が0.02~0.3質量部である請求項1~4のいずれかに記載の結晶性高分子組成物。

【請求項6】 結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である請求項1~5のいずれかに記載の結晶性高分子組成物。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のリン酸エステル金属塩成分又は該リン酸エステル金属塩成分と特定の脂肪族有機酸金属塩成分とを含有してなる結晶性高分子組成物に関し、詳しくは、該リン酸エステル金属塩又は該リン酸エステル金属塩成分と該脂肪族有機酸金属塩とを結晶化剤として含有してなる機械的な強度が改善された結晶性高分子組成物に関する。

### [0002]

【従来の技術】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブ テン-1等のポリオレフィン系高分子、ポリエチレンテ るリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶 性高分子組成物。

### 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R^{22} & & & & & \\
R^{22} & & & & & \\
R^{21} & & & & & \\
R^{21} & & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \mid I_2 \\
O \\
A \vdash (OH)_{3-n}
\end{array}$$
(II)

レフタレート等のポリエステル系高分子、ポリアミド系 高分子等の結晶性高分子は、加熱成形後の結晶化速度が 遅いため、加工時の成形サイクルが長い等の問題があ り、その上、成形後にも進行する結晶化によって、成形 物が変形してしまうことがあった。又これらの結晶性高 分子化合物材料は、大きな結晶が生成するために、強度 が不充分であり、透明性が劣る欠点があった。

【0003】これらの欠点は、結晶性高分子化合物の結晶性に由来するものであり、微細な結晶を急速に生成させることによって解消できることが知られている。現在、微細な結晶を急速に生成させるために、結晶化温度を上げるほか、結晶核剤、結晶化促進剤等を添加するなどの方法が用いられている。

【0004】前記の結晶核剤或いは結晶化促進剤として、例えば、4-第3ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム等のカルボン酸金属塩、ナトリウムビス(4-第3ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウムー2、2'ーメチレンビス(4,6ージ第3ブチルフェニル)ホスフェート等のリン酸エステル金属塩、ジベンジリデンソルビトール、ビス(メチルベンジリデン)ソルビトールなどの多価アルコール誘導体等が用いられていた。これらの化合物の中でも、特開昭58-1736号公報、特開昭59-184252号公報、特開平6-340786号公報、特開平7-11075号公報、特開平7-48473号公報などに記載されたアルキリデンビスフェノール類の環状ホスフェートの金属塩は特にその効果が大きく、広く用いられていた。

【0005】しかしながら、これらの化合物は、結晶性高分子との相溶性及び/又は分散性が不充分であるために期待される添加効果が得られないので、考えられる必要量以上の量を添加しなければならない問題点があった。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、少量 の添加量で充分な添加効果を発現する結晶化剤を含有し てなる機械的強度に優れた高分子組成物を提供すること にある。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、特定のリン酸エステル金属塩成分を含有して

なる結晶性高分子組成物が、前記問題を解決しうること を知見し本発明に到達した。

【0008】本発明の第1は、結晶性高分子、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物と下記一般式(Ⅱ)で表され

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $UR^{22}$ は、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を表し、 $M^1$ は、アルカリ金属原子を表し、nは、1又は2を表す。)

また、本発明の第2は、前記発明の結晶性高分子組成物が更に下記一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種類からなる脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含有してなる結晶性高分子組成物に関するものである。  $R^3-C$  (=O)  $O-M^2$  (III)

( $R^3$ は炭素数 $1\sim30$ のアルキル基、アルケニル基を表し、 $M^2$ は、 $M^1$ と同一でも異なっていてもよいアルカリ金属原子を表す。)

また、本発明の第3は、リン酸エステル金属塩成分

(A)が質量比で一般式(I)で表される化合物100に対し、一般式(II)で表される化合物1~5000からなる前記第1又は第2の発明の結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第4は、リン酸エステル金属塩成分(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)が質量比で、リン酸エステル金属塩成分(A)100に対し、脂肪族有機酸金属塩成分(B)1~100で配合されてなる前記第2又は第3の発明の結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第5の発明は、結晶性高分子100質量部に対するリン酸エステル金属塩成分(A)単独又は該リン酸エステル金属塩成分

(A)と脂肪族有機酸金属塩成分(B)との和が0.0 2~0.3質量部である第1~第4の発明のいずれかの結晶性高分子組成物に関するものである。また、本発明の第6の発明は、結晶性高分子が、ポリオレフィン系高分子である第1~第5の発明のいずれかの結晶性高分子組成物に関するものである。

## [0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について 詳細に説明する。

【0010】本発明の結晶性高分子組成物に用いること

る化合物からなるリン酸エステル金属塩成分(A)を含有してなる結晶性高分子組成物に関するものである。 【化2】

$$\begin{pmatrix}
R^{22} & & & & & \\
R^{21} & & & & & \\
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
AI - (OH)_{3-n} & & & \\
R^{21} & & & & \\
\end{pmatrix}$$
(II)

ができる結晶性高分子としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリー3ーメチルブテン、ポリー3ーメチルペンテン等のαーオレフィン重合体、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体等のαーオレフィン共重合体などのポリオレフィン系高分子;ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の熱可塑性直鎖ポリエステル系高分子;ポリフェニレンスルフィド、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンアジパミド等の直鎖ポリアミド系高分子;シンジオタクチックポリスチレン等の結晶性のポリスチレン系高分子が挙げられる。

【0011】中でも本発明に用いる結晶性高分子化合物としては、ポリオレフィン系高分子が好適であり、ポリプロピレン、エチレン/プロピレンブロック又はランダム共重合体、エチレン以外のα-オレフィン/プロピレンブロック又はランダム共重合体及びこれらのプロピレン系重合体と他のα-オレフィン重合体との混合物等のポリプロピレン系樹脂が特に好適である。

【0012】本発明に係るリン酸エステル金属塩成分

(A)を構成する前記一般式(I)で表される化合物において、R<sup>11</sup>及びR<sup>21</sup>で表される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチルが挙げられ、M<sup>1</sup>で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。

【0013】前記の一般式(I)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記に挙げる化合物が挙げられる。

[0014]

【化3】

【0015】本発明に係るリン酸エステル金属塩成分 (A) を構成する前記一般式 (II) で表される化合物に おいて、 $R^{12}$ 及び $R^{22}$ で表される炭素数 $1\sim4$ のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第2ブチル、第3ブチルが挙げられる。

【0016】前記の一般式(II)で表される化合物の具体例としては、例えば、下記に挙げる化合物が挙げられる。

【0017】 【化4】

【0018】また、本発明に係るリン酸エステル金属塩成分(A)は、前記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1種類と前記一般式(II)で表される化合物の少なくとも1種類からなる成分であり、その組成割合(質量比)は、特に制限されるものではない。一般式(I)で表される化合物100に対して一般式(II)で表される化合物が1~5000の範囲が、結晶性高分子組成物から得られる成形体の透明性と強度の両方が優れているので好ましく、100~1000の範囲がより好ましい。結晶化剤としてリン酸エステル金属塩成分(A)を単独で用いる場合の使用量は、結晶性高分子100に対し質量比で(一般式(I)と(II)の合計)0.05~5、更には0.1~1が好ましい。

【0019】本発明の結晶性高分子組成物は、前記リン酸エステル金属塩成分(A)に加えて、更に脂肪族有機酸金属塩成分(B)を含むことができる。脂肪族有機酸金属塩成分(B)を構成する前記一般式(III)で表される化合物において、R³で表される炭素数1~30のアルキル基又はアルケニル基は、対応する有機酸塩から導入されるものである。該有機酸塩としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、2~エチルヘキサン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルチミン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、トウハク酸、リンデル酸、ツズ酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン

酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノエライジン酸、r-リノレン酸、リノレン酸等が挙げられ、 $M^2$ で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。中でも、 $R^3$ が炭素数  $7\sim18$  のもので、 $M^2$ がリチウムのものが、結晶性高分子に対して優れた添加効果を与えるので好ましい。

【0020】また、本発明に係る脂肪族有機酸金属塩成分(B)の使用量は、特に制限されるものではない。リン酸エステル金属塩成分(A)100に対し、質量比で $1\sim100$ の範囲が、高分子組成物から得られる成形体の透明が良好なので好ましく、 $10\sim75$ の範囲がより好ましい。

【 O O 2 1 】本発明の結晶性高分子組成物においては、前記のリン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分(B)の併用により、これらの結晶化剤の使用量を低減することができる。

【0022】従って、本発明の結晶性高分子組成物を直接成形体の製造に用いる場合、リン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分(B)の併用使用量は、例えば、結晶性高分子がポリオレフィン系高分子の場合は、結晶性高分子100質量部に対して、各成分の和が、0.02~0.3質量部で充分である。

【 O O 2 3 】また、本発明の結晶性高分子組成物をマスターバッチに用いる場合やポリオレフィンと前記のリン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成分

(B) と抗酸化剤等の以下に記載する他の添加剤成分を

顆粒状に成形して、ワンパック添加剤に用いる場合は、 リン酸エステル金属塩成分(A)及び脂肪族有機酸塩成 分(B)の使用量は、結晶性高分子組成物全量の1~9 0質量%であるが、最終的に、成形体の製造に用いる組 成物としては、前記の記載のとおりである。

【0024】本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)、紫外線吸収剤、フェノール系、硫黄系、リン系の抗酸化剤

(式中、nは、 $1\sim6$ の整数を表し、Aは、水素原子、 炭素数  $1\sim1$ 8のn価の炭化水素基、n価のアシル基ま たはn価のカルバモイル基を表し、Bは、酸素原子、-NH-、炭素数  $1\sim8$ のアルキル基R'を有する-N R'-を表し、Xは、水素原子、オキシラジカル(・ O)、炭素数  $1\sim1$ 8のアルコキシ基、炭素数  $1\sim8$ の 等の周知一般に用いられている添加剤を使用することができる。

【0025】前記のHALSとしては、以下の一般式 (IV)で表される化合物、塩化シアヌル縮合型、高分子 量型等が挙げられる。

【0026】 【化5】

アルキル基、ヒドロキシル基を表し、Zは、メチン、X は炭素数1~8のアルキル基R4を有する以下の基(V) を表す。)

[0027]

【化6】

$$C$$
 $CH_{T}$ 
 $(V)$ 

【0028】前記一般式 (IV) において、Aで表される n価の炭素数1~18の炭化水素基としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、第2ブタン、第3ペンタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、第3ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、第3ヘプタン、nーオクタン、イソオクタン、第3オクタン、2ーエチルヘキサン、ノナン、イソノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ペプタデカン、オクタデカンから誘導される基(アルキル基、アルカンジ~ヘキサイル基)が挙げられる。

【0029】n価のアシル基とは、カルボン酸、n価カ ルボン酸及びカルボキシル基がn個残存している多価カ ルボン酸アルキルエステルから誘導される基のことであ り、該アシル誘導体化合物としては、酢酸、安息香酸、 4-トリフルオロメチル安息香酸、サリチル酸、アクリ ル酸、メタクリル酸、シュウ酸、マロン酸、スクシン 酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン 酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メ チルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジ ピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン 二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチル デカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸、フタル酸、 テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン 酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリト酸、トリ メシン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、プ ロパン-1,2,3-トリカルボン酸モノ〜ジアルキル エステル、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸、ペンタン-1,3,5-トリカルボン酸モノ〜ジアルキルエステル、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、プタン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸、ペンタン-1,2,3,4,5-ペンタカルボン酸モノ〜テトラアルキルエステル、ヘキサン-1,2,3,4,5,6-ヘキサカルボン酸、ヘキサン-1,2,3,4,5,6-ヘキサカルボン酸モノ〜ペンタアルキルエステル等が挙げられる。

【0030】また、n価のカルバモイル基は、イソシア ネート化合物から誘導されるモノアルキルカルバモイル 基またはジアルキルカルバモイルのことであり、モノア ルキルカルバモイル基を誘導するイソシアネート化合物 としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタ ンー4,4'ージイソシアネート、pーフェニレンジイ ソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3、3'ージメチルジフ ェニルー4、4'ージイソシアネート、ジアニシジンジ イソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネ ート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシル xyy - 4, 4' - yyyy - xyy - yyy - 1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジ イソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネ ート、2,2,4(2,2,4)ートリメチルヘキサメ チレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、ト リフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベン

ゾールー2,4,6ートリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等が挙げられ、ジアルキルカルバモイルとしては、ジエチルカルバモイル、ジブチルカルバモイル、ジへキシルカルバモイル、ジオクチルカルバモイル等が挙げられる。これらのAで表される基はハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0031】B中のR'で表される炭素数1~8のアル キル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロ ピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、 アミル、イソアミル、第3アミル、ヘキシル、シクロヘ キシル、ヘプチル、イソヘプチル、第3ヘプチル、1-エチルペンチル、n-オクチル、イソオクチル、第3オ クチル、2-エチルヘキシルが挙げられ、Xで表される 炭素数1~18のアルコキシ基としては、メトキシ、エ トキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第2 ブチルオキシ、第3ブチルオキシ、イソブチルオキシ、 アミルオキシ、イソアミルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘ プチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオ キシ、ノニルオキシ、イソノニルオキシ、デシルオキ シ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシル オキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ペ プタデシルオキシ、オクタデシルオキシが挙げられ、炭 素数1~8のアルキル基としては、R'と同様の基が挙 げられ、Z中のR4で表される炭素数1~8のアルキル 基としては、R'と同様の基が挙げられる。

【0032】前記の一般式(IV)で表されるHALSの 更なる具体例としては、例えば、2,2,6,6ーテト ラメチルー4ーピペリジルステアレート、1,2,2, 6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾ エート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピ ペリジル) セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペ ンタメチルー4ーピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペ リジル) セバケート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチ ルー4ーピペリジルメタクリレート、2,2,6,6-テトラメチルーピペリジルメタクリレート、テトラキス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)ー 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テト ラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペ リジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレ ート、ビス(2, 2, 6, 6 – テトラメチル – 4 – ピペ リジル)・ビス(トリデシル)-1,2,3,4-ブタ ンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6 ーペンタメチルー4ーピペリジル)・ビス(トリデシ (1, 1, 2, 3, 4- ) (4) (1, 2, 3, 4- ) (4) (1, 2, 3, 4- ) (5) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (7) (1, 2, 3, 4- ) (8) (1, 2, 3, 4- ) (8) (1, 2, 3, 4- ) (8) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (9) (1, 2, 3, 4- ) (10) (1, 2, 3, 4- ) (11) (1, 2, 3, 4- ) (12) (1, 2, 3, 4- ) (13) (1, 2, 3, 4- ) (13) (1, 2, 3, 4- ) (13) (1, 2, 3, 4- ) (14) (1, 2, 3, 4- ) (15) (1, 2, 3, 4- ) (15) (1, 2, 3, 4- ) (16) (1, 2, 3, 4- ) (17) (1, 2, 3, 4- ) (18) (1, 2, 3, 4- ) ( ト、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルー4ーピ ペリジル)-2-ブチル-2-(3,5-ジ第3-ブチ ルー4ーヒドロキシベンジル)マロネート、3,9ービス〔1,1ージメチルー2ー[トリス(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル〕ー2,4,8,10ーテトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、3,9ービス〔1,1ージメチルー2ー[トリス(1,2,2,6,6ーペンタメチルー4ーピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル〕ー2,4,8,10ーテトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン等が挙げられる。

【0033】塩化シアヌル縮合型HALSとしては、 1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピ ペリジルアミノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロー6ーモ ルホリノーsートリアジン重縮合物、1,6ービス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミ ノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第3オクチルア ミノーsートリアジン重縮合物、1,5,8,12-テ 6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s ートリアジンー6ーイル]ー1,5,8,12ーテトラ アザドデカン、1,5,8,12-テトラキス[2,4] ービス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペン タメチルー4ーピペリジル)アミノ)ーsートリアジン ン、1、6、11-トリス[2、4-ビス(N-ブチル) -N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ ル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウン デカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブ チル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミ ノ]ウンデカン等が挙げられる。

【0034】また、高分子量型としては、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)へキサン/ジブロモエタン重縮合物等が挙げられる。

【0035】紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-オクトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類;2-(2-ヒドロキシー5-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシー3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシー3,5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,

リアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第3ブチル-5-カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾ ールのポリエチレングリコールエステル、2-[2-ヒ ドロキシー3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5 ーメチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒ ドロキシー3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第3ブチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエ チル)-5-第3オクチルフェニル〕 ベンゾトリアゾー ル、2-〔2-ヒドロキシー3-(2-メタクリロイル オキシエチル) - 5 - 第3ブチルフェニル〕 - 5 - クロ ロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾ トリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第3ブチル -5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕 ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3-第3 アミルー5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェ ニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3 -第3ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピ ル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシー4-(2-メタクリロイルオキシメ チル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒド ロキシー4-(3-メタクリロイルオキシー2-ヒドロ キシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシー4-(3-メタクリロイルオキシプ ロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類; 【0036】2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェ ン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニ  $(\mu)$  -4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、 2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3, 5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキシ-4-(3-C 12~13混合アルコキシー2-ヒドロキシプロポキ シ) フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェ ニル)-1,3,5-トリアジン、2-〔2-ヒドロキ シー4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニ (1, 1) (1, 1) (1, 1) (1, 1) (1, 1) (1, 1) (1, 1)5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシ-3-ア リルフェニル) -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェ

ニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス

(2-ヒドロキシー3-メチルー4-ヘキシロキシフェ

ニル)-1,3,5-トリアジン等の2-(2-ヒドロ

キシフェニル) -4,6-ジアリール-1,3,5-ト リアジン類;フェニルサリシレート、レゾルシノールモ

ノベンゾエート、2,4-ジ第3ブチルフェニル-3,

5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキ

サデシル-3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベン

2'ーメチレンビス(4-第3オクチルー6-ベンゾト

ゾエート、ステアリル(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類;2-エチル-2' -エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4' -ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類;エチル-α-シアノ-β,β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類;各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

【0037】リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフ ェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第3ブチルフ ェニル) ホスファイト、トリス(2,5-ジ第3ブチル フェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホ スファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイ ト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイ ト、ジフェニルアシッドホスファイト、2,2'ーメチ レンビス(4,6-ジ第3ブチルフェニル)オクチルホ スファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニ ルオクチルホスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタ エリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシル ホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル) ホスファイト、トリデシルホスファイ ト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホス ファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウ リルトリチオホスファイト、ビス (ネオペンチルグリコ ール)・1,4-シクロヘキサンジメチルジホスフィ ト、ビス(2,4-ジ第3ブチルフェニル)ペンタエリ スリトールジホスファイト、ビス(2、5ージ第3ブチ ルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビ ス(2,6-ジ第3ブチル-4-メチルフェニル)ペン タエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジク ミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、 ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テ トラ(C12-15混合アルキル)-4,4'-イソプ ロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジアミルフェニル)]・イソプロ ピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・ 4,4'ーブチリデンビス(2-第3ブチルー5-メチ ルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル) ・1、1、3ートリス(2ーメチルー5ー第3ブチルー 4-ヒドロキシフェニル) ブタン・トリホスファイト、 テトラキス(2,4-ジ第3ブチルフェニル)ビフェニ レンジホスホナイト、トリス(2-〔(2,4,7,9 ーテトラキス第3ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1,3, 2] ジオキサホスフェピン-6-イル) オキシ] エチ ル) アミン、9、10-ジハイドロ-9-オキサ-10 ーホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2-ブ チルー2-エチルプロパンジオール・2,4,6-トリ 第3ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられ る。

【0038】フェノール系抗酸化剤としては、例えば、 2,6-ジ第3ブチルーp-クレゾール、2,6-ジフ ェニルー4ーオクタデシロキシフェノール、ステアリル (3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プ ロピオネート、ジステアリル(3,5-ジ第3ブチルー 4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、トリデシル・ 3.5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオア セテート、チオジエチレンビス「(3,5-ジ第3ブチ  $\mathcal{N}-4$  -  $\mathsf{L}$  ドロキシフェニル) プロピオネート]、4, 4'ーチオビス(6-第3ブチルーmークレゾール)、 2-オクチルチオー4,6-ジ(3,5-ジ第3ブチル -4ーヒドロキシフェノキシ)-sートリアジン、2, 2'ーメチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェ ノール)、ビス[3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第3ブチルフェニル) ブチリックアシッド]グリコール エステル、4,4'-ブチリデンビス(2,6-ジ第3 ブチルフェノール)、4,4'ーブチリデンビス(6-第3ブチルー3-メチルフェノール)、2,2'-エチ リデンビス(4, 6- ジ第3 ブチルフェノール)、1, 1.3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第 3ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第3ブチルー4] ーメチルー6-(2-ヒドロキシー3-第3ブチルー5 ーメチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシー 4-第3ブチルベンジル) イソシアヌレート、1、3、 5-トリス(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベ ンジル)イソシアヌレート、1,3,5ートリス(3, 5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-24,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス 〔(3,5-ジ第3ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラ キス[メチレン-3-(3',5'-ジ第3ブチルー 4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 2-第3ブチルー4-メチルー6-(2-アクロイルオ キシー3-第3ブチルー5-メチルベンジル)フェノー ル、3,9-ビス[2-(3-第3ブチル-4-ヒドロ キシー5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-1,1 -ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ「5.5]ウンデカン、トリエチレングリコール チルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

【0039】硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジ プロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチル ステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ (βードデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβーアルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0040】前記例示の添加剤は、1種類又は2種類以上混合で用いてもよく、その総配合量は、結晶性高分子100質量部に対して、0.001質量部未満では効果が得られない場合があり、また10重量部を超えると添加効果の向上が得られないばかりかコストが高くなるので、0.001~10質量部が好ましい。

【 O O 4 1 】本発明の結晶性高分子組成物には、必要に応じて、さらに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、一二オン系界面活性剤、両性界面活性剤等からなる帯電防止剤、ハロゲン系化合物、リン系化合物又は金属酸化物等の難燃剤、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステル系、脂肪族アマイド系又は金属石けん系の滑剤、重金属不活性剤、p-第3ブチル安息香酸アルミニウム、ジベンジリデンソルビトール、ハイドロタルサイト、有機カルボン酸、染料、顔料等の着色剤、加工助剤、充填剤などを使用することができる。

【0042】また、本発明の結晶性高分子組成物用途としては、バンパー、ダッシュボード、インパネ等自動車用樹脂部品、冷蔵庫、洗濯機、掃除機等家電製品用樹脂部品、食器、バケツ、入浴用品等の家庭用品、玩具等の雑貨品、タンク類等の貯蔵、保存用容器等の成形品や、フィルム、繊維等が挙げられる。

### [0043]

【実施例】以下、評価例、実施例及び比較例をもって本 発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以 下の評価例、実施例及び比較例によって何ら制限を受け るものではない。

【0044】(評価例1)メルトフローインデックス8のポリプロピレン100質量部及び表1に記載の結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250℃、25rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250℃で射出成形して得た厚さ4mmの試験片について、曲げ弾性(ASTM D-790)を評価した。

[0045]

【表1】

表1

No.	リン酸エステル金属塩成分		脂肪族有機酸成	結晶化剤	曲げ弾性
$-a^{-}$	(質量部)		分 (質量部)	質量部	(MPa)
実施例1	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 07	1510
	(0. 02)	(0. 025)	(0. 025)		
実施例2	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0.04	1490
	(0, 02)	(0. 01)	(0.01)		
実施例3	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0.06	1470
	(0. 01)	(0. 025)	(0. 025)		
実施例4	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 03	1420
	(0. 01)	(0. 01)	(0. 01)		
実施例5	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 055	1475
	(0. 005)	(0. 025)	(0. 025)		
実施例6	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 025	1425
	(0. 005)	(0. 01)	(0. 01)	· ·	
比較例1	化合物No. 2	-		0. 07	1200
	(0. 07)				
比較例2	化合物No. 2		•	0. 1	1400
	(0. 1)				
比較例3	·	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 1	1350
		(0. 05)	(0. 05)		
比較例4	-	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 2	1415
		(0. 1)	(0. 1)		
比較例5			_		1000

【0046】(評価例2)メルトフローインデックス8のエチレン/プロピレン=3/97のブロック共重合体100質量部及び表2に記載の結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250℃、25rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250℃で射

出成形して得た厚さ4 mmの試験片について、曲げ弾性(ASTMD-790)を評価した。

[0047]

【表2】

表 2

No.	リン酸エステル金属塩成分		脂肪族有機酸成	結晶化剤	曲げ弾性
	(質量部)		分(質量部)	符量質	(MPa)
実施例7	化合物No. 1	化合物No. 4	ミリスチン:後ナトリウム	0.07	1390
	(0. 02)	(0. 0375)	(0. 0125)		
実施例8	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 07	1460
	(0. 02)	(0. 0375)	(0. 0125)		
実施例9	化合物No. 3	化合物No. 4	ステアリン酸リチウム	0. 07	1415
	(0. 02)	(0. 0375)	(0. 0125)		
比較例6	化合物No. 2	_	_	0. 1	1375
	(0.1)		1		
比較例7	_	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 1	1295
		(0. 075)	(0. 025)		
比較例8	<b>–</b> .	_	· —	-	950

【0048】(評価例3)メルトフローインデックス8のポリプロピレン100質量部、フェノール系抗酸化剤;テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.1質量部、リン系抗酸化剤:トリス(2,4-ジ第3ブチルフェニル)ポスファイト0.1質量部、ステアリン酸カルシウム0.1質量部及び表3に記載の

結晶化剤をヘンシェルミキサーで5分間混合し、250 ℃、25rpmの条件で押出加工してペレットを製造した。これを250℃で射出成形して得た厚さ4mmの試験片について、曲げ弾性(ASTM D-790)を評価した。

[0049]

【表3】

表3

No.	リン酸エステル金属塩成分		脂肪族有機酸成	結晶化剤	曲げ弾性
	(質量部)		分(質量部)	<b>管量部</b>	(MPa)
実施例	化合物No. 2	化合物No. 4	ミリスチン酸リチウム	0. 07	1520
10	(0. 02)	(0. 0333)	(0. 0167)		
実施例	化合物No. 2	化合物No.5	ミリスチン酸リチウム	0. 07	1460
11	(0. 02)	(0. 0333)	(0. 0167)		
実施例	化合物No. 2	化合物No. 6	ミリスチン酸リチウム	0. 07	1410
12	(0. 02)	(0. 0333)	(0. 0167)		

[0050]

【発明の効果】本発明は、少量の添加量で充分な添加効

果を発現する結晶化核剤を含有してなる機械的強度に優れた結晶性高分子組成物を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB021 BB031 BB051 BB121

BB151 BB171 BC031 CF051

CF061 CF071 CF191 CL031

CN011 EG027 EW046 FD040

FD050 FD070 GG01 GK01

GNOO GQOO